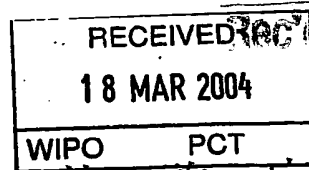


BEST AVAILABLE COPY



15 JUN 2005

PCT/JP03/16577

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.02.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月25日
Date of Application:

出願番号 特願2002-383674
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-383674]

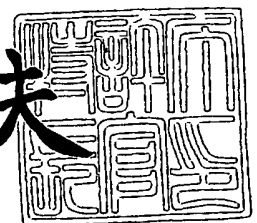
出願人 松本油脂製薬株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016411

【書類名】 特許願

【整理番号】 MYS02P13

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 13/14

【発明の名称】 耐熱性に優れた熱膨張性マイクロカプセル

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式
 会社内

 【氏名】 徳村 幸子

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式
 会社内

 【氏名】 北野 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式
 会社内

 【氏名】 増田 俊明

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式
 会社内

 【氏名】 三木 勝志

【特許出願人】

 【識別番号】 000188951

 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号

 【氏名又は名称】 松本油脂製薬株式会社

 【代表者】 木村 直樹

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1

【書類名】 明細書**【発明の名称】 耐熱性に優れた熱膨張性マイクロカプセル****【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ニトリル系モノマー15～75重量%、カルボキシ基を有するモノマー10～65重量%、アミド基を有するモノマー0.1～20重量%及び側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1～20重量%より構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセル。

【請求項2】 外殻ポリマーが更に2以上の重合性二重結合を有するモノマー（架橋剤）0～1重量%より構成されることを特徴とする請求項1に記載の熱膨張性マイクロカプセル。

【請求項3】 最大膨張温度が200℃以上であることを特徴とした請求項1および2に記載の熱膨張性マイクロカプセル。

【請求項4】 熱膨張性マイクロカプセルを形成した後、反応時の温度より10℃以上高い温度にて熱処理したことを特徴とした請求項1から3に記載の熱膨張性マイクロカプセル。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は熱膨張性マイクロカプセルの製造方法に関し、さらに詳しくは耐熱性に優れ、200℃以上の温度域においても優れた発泡性能を有する熱膨張性マイクロカプセルの製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

熱可塑性ポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は種々検討されている。例えば、特公昭42-26524号には熱膨張性マイクロカプセルに関する全般的な製造方法が、米国特許第3615972号にはポリマーシェルの厚さが均一な熱膨張性マイクロカプセルの製造方法が記載されている。しかし、これらの方法により熱膨張性マイクロカプセルを製造することは可能

であるが、200℃以上の高温領域において十分な発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルを得ることはできない。

耐熱性を有する熱膨張性マイクロカプセルとして、特開平9-19635号にはアクリロニトリル系モノマーを80%以上使用して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法が記載されている。しかし、通常熱膨張性マイクロカプセルの使用はその最大膨張温度付近で実施されるが、アクリロニトリル系モノマーを80%以上使用してマイクロカプセルを作成しても、その耐熱性には限界があり、200℃以上の温度域での発泡性は十分なものとはいえない。

WO99/46320にはアクリロニトリル、N-置換マレイミド、ホモポリマーのT_gが50~200℃となるモノマーおよび不飽和カルボン酸を用いて熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法が記載されているが、この製造方法によると、不飽和カルボン酸の使用量は5重量%以下が好ましく、5重量%以上添加すると発泡性が低下すると記載されている。

WO99/43758には熱膨張時にシェル材中の官能基同士の架橋をおこさせることにより高耐熱性のマイクロカプセルを製造する方法が記載されている。

しかし、この方法により耐熱性の良好なマイクロカプセルを得ることはできるが、熱膨張時にシェル中で架橋構造を起こさせることにより、そのマイクロカプセルの外殻は熱硬化性樹脂としての性質が大きく、弾性体としての性能に劣り、膨張体はガラス状の脆性を示す。それゆえ使用条件が厳しく、用途が限られたものとなる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

近年、様々な用途への熱膨張性マイクロカプセルの利用が検討されているが、例えば熱可塑性樹脂中に熱可塑性マイクロカプセルを混合し、加熱発泡させて成形物を製造する場合には、長時間高温下で練りこみを行ったり、200℃以上で成形を行ったりする。その場合、従来の熱膨張性マイクロカプセルではその成形温度に耐えうる耐熱性を有していないため、十分な発泡性を得ることができず、高耐熱性を有する熱膨張性マイクロカプセルの開発が要求されてきた。

そこで、我々は様々なモノマー種類・組成・配合比等鋭意検討を行った結果、高

温領域において幅広い優れた発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルの製造方法を発見するに至った。

本発明では、耐熱性に優れ、200℃以上の温度域においても十分な発泡性を有し、さらには膨張体が弾性を示し、樹脂への練りこみ等、様々な用途への利用が可能な熱膨張性マイクロカプセルを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルを製造するに際し、ニトリル系モノマー15～75重量%、カルボキシル基を有するモノマー10～65重量%、アミド基を有するモノマー0.1～20重量%、側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1～20重量%より構成されるポリマーを外殻とすることを特徴とし、得られたマイクロカプセルの最大膨張温度が200℃以上であることを特徴とした熱膨張性マイクロカプセルの製造方法に関する。

【0005】本発明に使用するニトリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物等が例示されるが、アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリルが特に好ましい。ニトリル系モノマーの使用量は15～75重量%、特に好ましくは25～65重量%である。ニトリル系モノマーの使用量が15重量%未満ではガスバリアー性に劣り、十分な発泡性が得られない。

【0006】カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸またはナトリウム塩、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびそれらの混合物が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの使用量は10～65重量%、好ましくは20～55重量%である。カルボキシル基を有するモノマーの使用量が10重量%未満では200℃以上の温度域での十分な発泡性を得ることが困難である。

【0007】アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。アミド基を有するモノマーの最適使用量は0.1～20重量

％、好ましくは1～10重量％である。最適使用量内において使用量を調整することにより用途に応じた発泡挙動を示すマイクロカプセルを得ることができる。シェル中におけるアミド基を有するモノマーの比率が小さいと発泡温度域のシャープなマイクロカプセルが得られ、比率を大きくすると発泡温度域の広いマイクロカプセルを得ることができる。

【0008】側鎖に環状構造物を有するモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。側鎖に環状構造物を有するモノマーの使用量は0.1～20重量％、好ましくは1～10重量％である。最適使用量内において使用量を調整することにより用途に応じた発泡挙動を示すマイクロカプセルを得ることができる。シェル中における側鎖に環状構造物を有するモノマーの比率が小さいと発泡温度域のシャープなマイクロカプセルが得られ、比率を大きくすると発泡温度域の広いマイクロカプセルを得ることができる。

【0009】また、2以上の重合性二重結合を有するモノマー（架橋剤）を添加せずとも、本発明の目的とするマイクロカプセルを得ることは可能であるが、必要に応じて、架橋剤を添加することも可能である。例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、トリアリルイソシアネート等があげられるが、これらに限定されるものではない。使用量としては0～1重量％が好ましい。

【0010】マイクロカプセルの壁材は上記成分に適宜重合開始剤を配合することにより、調整される。重合開始剤としては過酸化物やアゾ化合物等、公知の重合開始剤を用いることができる。例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウリルパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシサイド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルワレロニトリル）等があげられるが、これらに限定されるものではない。好適

には、使用する重合性モノマーに可溶な油溶性の重合開始剤が使用される。

【0011】 マイクロカプセル内に包含される発泡剤は壁材の軟化点以下でガス状になる物質であり、公知の物が使用される。例えば、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物、テトラアルキルシラン等の低沸点液体、加熱により熱分解してガス状になるAIBN等の化合物が挙げられる。カプセルを発泡させたい温度域により随時選択される。上記発泡剤を単独、もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0012】 実際の作成にあたっては、従来の熱膨張性マイクロカプセルの作成方法が一般に用いられる。すなわち、水系における分散安定剤としては、シリカ、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの無機微粒子が用いられる。その他に、分散安定補助剤としてジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、各種乳化剤などが用いられる。

【0013】

【実施例】 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明について詳細に説明する。

【0014】 実施例1

イオン交換水500gに、食塩水150g、アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物3g、アルミナ水和物のコロイド水溶液60gを加えた後、均一に混合してこれを水相とする。

アクリロニトリル120g、メタクリロニトリル70g、メタクリル酸90g、メタクリルアミド10g、スチレン10g、アゾビスイソブチロニトリル1g、イソヘキサン40g、イソオクタン40gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とする。

水相と油相を混合し、ホモミキサーで7000rpm・2分間攪拌して懸濁液とする。これを反応器に移して窒素置換をしてから攪拌しつつ70℃で20時間反応した。反応後、濾過、乾燥を行った。

反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性について、パーキンエルマー社製TMA-7型を用いて、特開平11-002615に記載の方法でTMA分析を行った。

その結果、発泡開始温度は185℃、最大膨張温度は230℃であった。

【0015】実施例2

アクリロニトリル120g、メタクリロニトリル60g、メタクリル酸70g、アクリル酸40g、メタクリルアミド5g、スチレン5g、アゾビスイソブチロニトリル1g、イソヘキサン40g、イソオクタン40gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした以外は実施例1と同様に行った。

その結果、発泡開始温度180℃、最大膨張温度220℃であった。

【0016】実施例3

アクリロニトリル120g、メタクリロニトリル60g、メタクリル酸80g、アクリルアミド20g、スチレン20g、アゾビスイソブチロニトリル1g、イソペンタン40g、イソオクタン40gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした以外は実施例1と同様に行った。

その結果、発泡開始温度は160℃、最大膨張温度は210℃であった。

【0017】実施例4

アクリロニトリル100g、メタクリロニトリル30g、メタクリル酸140g、メタクリルアミド15g、スチレン15g、アゾビスイソブチロニトリル1g、イソオクタン80gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした以外は実施例1と同様に行った。

その結果、発泡開始温度は210℃、最大膨張温度は250℃であった。

【0018】実施例5

エチレングリコールジメタクリレート0.5gを添加したこと以外は実施例1と同様に行った。

その結果、発泡開始温度190℃、最大膨張温度235℃であった。

【0019】実施例6

実施例1同様に水相、油相を混合、攪拌した後、70℃で7時間反応後、90℃で13時間反応を行った。得られたカプセルは実施例1同様に分析を行った。

その結果、発泡開始温度 2 0 5℃、最大膨張温度 2 7 0℃であった。

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】

本発明による熱膨張性マイクロカプセルの製造方法によれば、耐熱性に優れ、2 0 0℃以上の温度域においても十分な発泡性を有し、さらには膨張体が弾性を示す、熱膨張性マイクロカプセルを得ることができる。

よって、ゴムやPE、PP、PS、SBCといった樹脂中へ熱膨張性マイクロカプセルを練りこみ、軽量化、独立気泡の導入などを行う場合、従来の熱膨張性マイクロカプセルでは十分な発泡性が得られなかった2 0 0℃以上の温度域においても、本発明による熱膨張性マイクロカプセルを用いることにより、十分な発泡性を得ることが可能となる。また、2 5 0℃以上の高温領域においても良好な発泡性を示す熱膨張性マイクロカプセルを得ることが可能なため、これまで有機発泡剤や無機発泡剤等、他発泡剤において困難であった、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラの発泡への利用も可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明では、耐熱性に優れ、200℃以上の温度域においても十分な発泡性を有し、さらには膨張体が弾性を示し、樹脂への練りこみ等、様々な用途への利用が可能な熱膨張性マイクロカプセルを提供することを目的とする。

【解決手段】 発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルを製造するに際し、ニトリル系モノマー15～75重量%、カルボキシル基を有するモノマー10～65重量%、アミド基を有するモノマー0.1～20重量%、側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1～20重量%より構成されるポリマーを外殻とすることを特徴とし、得られたマイクロカプセルの最大膨張温度が200℃以上であることを特徴とした熱膨張性マイクロカプセルの製造方法に関する。

【選択図】 なし

特願 2002-383674

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000188951]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府八尾市洪川町2丁目1番3号

氏 名

松本油脂製薬株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.